

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09231990
PUBLICATION DATE : 05-09-97

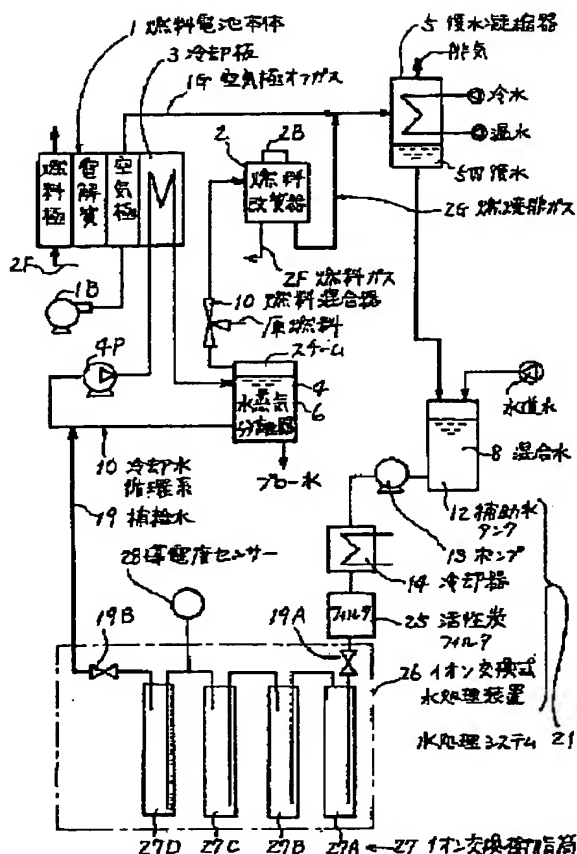
APPLICATION DATE : 23-02-96
APPLICATION NUMBER : 08035978

APPLICANT : FUJII ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : FUJII MASATAKA;

INT.CL. : H01M 8/04 C02F 1/42

TITLE : OPERATION METHOD FOR ION EXCHANGE WATER TREATMENT DEVICE FOR FUEL BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an operation method for an ion exchange water treatment device for a fuel cell by which supply water can be maintained at low electric conductivity, and simultaneously silica concentration can be also maintained at low concentration.

SOLUTION: Service water is added to condensation 5W condensed and obtained by a condensation condenser 5 so as to form mixed water 8 which is stored in an auxiliary water tank 12, the mixed water 8 is ion exchange treated so as to form supply water 19 having low electric conductivity, and the water 19 is supplied to the cooling water circulation unit 10 of a fuel cell. Ion exchange treatment is conducted by ion exchange resin cylinders 27 which is plurally divided and arranged in series mutually, the electric conductivity of the treated water is observed on the entrance side of a last stage ion exchange resin cylinder 27D by a conductivity sensor 28. When the electric conductivity exceeds a predetermined fixed level, it is judged that the silica concentration in the treated water flowing in the last stage ion exchange resin cylinder 27D becomes high, plural ion exchange resin cylinders 27A, 27B, 27C positioning on the upstream side of the last ion exchange resin cylinder 27D are renewed.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 3 1 9 9 0

(43) 公開日 平成9年 (1997) 9月5日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
H 0 1 M	8/04		H 0 1 M	8/04	N
C 0 2 F	1/42		C 0 2 F	1/42	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2

OL

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-35978

(22) 出願日 平成8年 (1996) 2月23日

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 藤井 優孝

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号、富士電機株式会社内

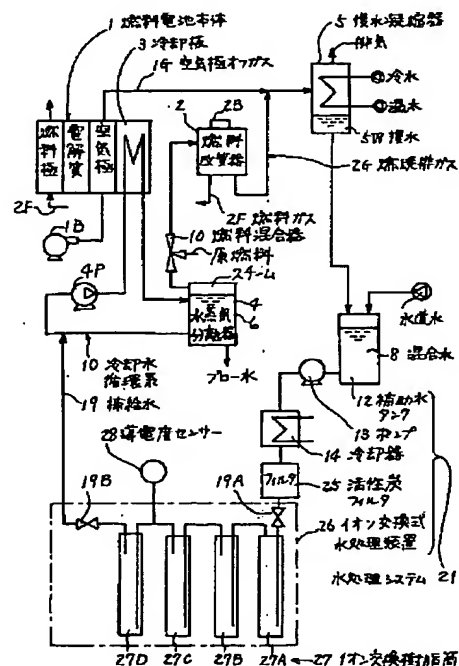
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

(54) 【発明の名称】 燃料電池用イオン交換式水処理装置の運用方法

(57) 【要約】

【課題】 補給水を低電気伝導度に保持できると同時に、シリカ濃度も低濃度に保持できる燃料電池用イオン交換式水処理装置の運用方法を提供する。

【解決手段】 復水凝縮器 5 により凝縮して得られる復水 5 W に水道水を加えた混合水 8 として補助水タンク 12 に貯留し、この混合水をイオン交換処理して低電気伝導度の補給水 9 とし、この補給水を燃料電池の冷却水循環系 10 に供給するイオン交換式水処理装置の運用方法であって、複数分割されて互いに直列配置されイオン交換樹脂筒 27 がイオン交換処理、処理水の電気伝導度を最終段イオン交換樹脂筒 27 D の入口側で導電度センサー 28 により監視し、電気伝導度が予め定まる一定レベルを越えたとき、最終段イオン交換樹脂筒に流入する処理水中のシリカ濃度が上昇したものと判断し、最終段イオン交換樹脂筒の上流側に位置する複数のイオン交換樹脂筒 27 A、27 B、27 C の更新を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料電池の空気オフガスおよび燃料改質器の燃焼排ガス中の水蒸気を復水凝縮器により凝縮して得られる復水に水道水を加えた混合水として補助水タンクに貯留し、この混合水をイオン交換処理して低電気伝導度の補給水とし、この補給水を前記燃料電池の冷却水循環系に供給するイオン交換式水処理装置の運用方法であって、前記イオン交換式水処理装置を複数のイオン交換樹脂筒に分割して互いに直列配置し、イオン交換処理中の水の電気伝導度を最終段イオン交換樹脂筒の入口側で監視し、電気伝導度が予め定まる一定レベルを越えたとき、前記最終段イオン交換樹脂筒に流入する処理水中のシリカ濃度が上昇したものと判断し、前記最終段イオン交換樹脂筒の上流側に位置する複数のイオン交換樹脂筒の更新を行うことを特徴とする燃料電池用イオン交換式水処理装置の運用方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の燃料電池用イオン交換式水処理装置の運用方法において、更新したイオン交換樹脂筒の 1 つを最終段に、未更新の最終段イオン交換樹脂筒を上流側に、相互に位置を入れ換える再配置を行うことを特徴とする燃料電池用イオン交換式水処理装置の運用方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 この発明は、不純物イオンを含む復水および水道水をイオン交換処理し、低電気伝導度の補給水として燃料電池の冷却水循環系に供給する燃料電池用イオン交換式水処理装置の運用方法、ことに補給水中のシリカ濃度の上昇を阻止するための運用方法に関する。

【従来の技術】 燃料電池を高効率で長時間運転するためには、電池反応に伴う発熱を除熱して単位セルの積層体（スタックと呼ぶ）内の温度分布を所定の運転温度（りん酸形燃料電池では 190°C 前後）にできるだけ均一に保持することが求められる。そこで、スタックは複数の単位セルを 1 ブロックとしてブロック間に冷却板を積層し、この冷却板に埋設された冷却パイプに冷却媒体としての冷却水を通流して冷却する水冷式の燃料電池が知られている。また、水冷式燃料電池では異なる電位にある冷却板間で冷却水による液絡が生ずることを防ぐため、冷却水はその電気伝導度が極力低い（電気抵抗が高い）ことが求められるので、冷却水の循環系にイオン交換水を補給する水処理システムを設けたものが知られている。図 4 は水冷式燃料電池の従来の水処理システムを示す構成図である。図において、単位セルの積層体からなる燃料電池本体（スタック）1 の燃料極には燃料改質器 2 から燃料ガス 2 F が供給され、空気極にはブロウ 1 B から反応空気が供給されることにより、一対の電極間で水素と酸素が直接反応する電気化学反応に基づいて発電が行われる。また、燃料電池本体 1 には複数単位セル毎に冷却板 3 が積層されており、冷却板 3 に埋設された

複数の冷却パイプが絶縁継手を介して外部に配された循環ポンプ 4 P および水蒸気分離器 4 を含む冷却水循環系 10 に連結される。水蒸気分離器 4 は燃料電池の運転温度に対して所定温度低い冷却水 6 を包蔵しており、循環ポンプ 4 P により冷却水 6 を冷却板 3 に循環することにより、発電生成熱の排熱が行われ、燃料電池本体 1 の温度がその運転温度に保持される。また、空気極から排出される空気オフガス 1 G、および燃料改質器 2 のバーナで燃料オフガス 1 F 中の残存水素を燃焼させることにより生じた燃焼排ガス 2 G には多量の発電生成水または燃焼生成水が含まれているので、空気オフガス 1 G および燃焼排ガス 2 G に水蒸気として含まれる水分を復水凝縮器 5 で冷却して復水 5 W として回収し、水処理システム 11 に供給するよう構成される。ところで、冷却水 6 の電気伝導度が高いと、前記冷却パイプを相互に連結する絶縁継手内の冷却水を通して冷却板間に短絡電流が流れる液絡現象が発生し、発電電力の一部が無駄に消費されることになる。そこで、冷却水 6 の電気伝導度を $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下（通常 $0.1\sim 0.2\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度）に保持するために冷却水循環系 10 に水処理システム 11 が連結される。すなわち、水処理システム 11 は復水凝縮器 5 で回収した復水 7 を補助水タンク 12 に導いて水道水を適度に加えた混合水 8 とし、混合水 8 をポンプ 13 および冷却器 14 を介してイオン交換式水処理装置 16 に送り、得られた低電気伝導度のイオン交換水を補給水 9 として冷却水循環系 10 内の冷却水 6 に加え、冷却水 6 の電気伝導度を $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下に保持するよう構成される。なお、補給水 9 の供給量は、水蒸気分離器 4 内のスチームを燃料混合器（エセクタ）10 A を介して改質反応水として原燃料に添加して燃料改質器 2 に供給する際生ずる不足分、または冷却水 6 をブロー水として外部に放出することにより生ずる不足分を補給する量に対応して制御される。イオン交換式水処理装置 16 としては図に示すように、一対の止め弁 19 A、19 B 間に複数分割されたイオン交換樹脂筒 17 A、17 B、17 C 等 17 を備え、各イオン交換樹脂筒内には通常陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とが混合床として充填される。また、それぞれのイオン交換樹脂筒のイオン交換水吐出側には電気伝導度センサー 18 A、18 B、18 C 等 18 が接続されており、上流側のイオン交換樹脂筒から順次イオン交換能力が低下する性質を有するイオン交換樹脂筒それぞれについて、そのイオン交換水の電気伝導度の低下を電導度センサーで監視し、1 段目イオン交換樹脂筒 17 A の樹脂寿命、2 段目イオン交換樹脂筒 17 B の樹脂寿命に対応する運転時間から最終段イオン交換樹脂筒 17 C の樹脂寿命を経験的に予測し、最終段イオン交換樹脂筒 17 C の寿命が尽きる前に各段のイオン交換樹脂筒の樹脂交換を行うことにより、 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ を越える電気伝導度の補給水 9 が誤って冷却水循環系 10 に供給されないよう構成されたものが知られている。図

5は燃料電池用イオン交換式水処理装置の異なる従来例を示すシステム構成図であり、イオン交換式水処理装置30は、混合水8の入口側止め弁19A側に配された主イオン交換樹脂筒32と、その後段に直列に連結されて低電気伝導度の補給水9を吐出する小容量の補助イオン交換樹脂筒33と、この補助イオン交換樹脂筒の上流側に接続された電導度センサー38とで構成され、電導度センサー38により例えば $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の低電気伝導度に管理された補給水9は出口側の止め弁19Bを介して図示しない燃料電池本体1の冷却水循環系10に補給するよう構成されている（特開平5-315002号公報参照）。この従来例の場合、主イオン交換樹脂筒32はイオン交換式水処理装置の運転中に混合水8のイオン交換処理を継続して行うものであり、充填されるイオン交換樹脂39は、あらかじめ定まる交換周期中例えば $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の低電気伝導度の補給水9を吐出し得る量が充填される。また、補助イオン交換樹脂筒33は電導度センサー38が主イオン交換樹脂筒32が寿命に達したことを検知した時点から、イオン交換樹脂の交換作業が終了するまでの期間混合水8のイオン交換処理を臨時に受け持つものであり、イオン交換樹脂の充填量は、主イオン交換樹脂筒32が交換待ちの間、 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の低電気伝導度の補給水9を吐出し得る量に限定される。したがって、イオン交換式水処理装置に図示しないバイパス配管を設け、主イオン交換樹脂筒32のイオン交換樹脂の交換作業中、補助イオン交換樹脂筒33がイオン交換処理を受け持つようイオン交換式水処理装置16を運用すれば、主イオン交換樹脂筒32の交換作業中も低電気伝導度の補給水9を継続して冷却水循環系10に供給することができる。

【発明が解決しようとする課題】前述のイオン交換樹脂筒によって浄水される水の電気伝導度は通常 $0.1\sim 0.2\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度の低電気伝導度に保持されているが、イオン交換樹脂の寿命終期において急激に悪化する性質がある。そこで、従来のイオン交換式水処理装置の運用方法として、電気伝導度の管理値を $1\mu\text{S}/\text{cm}$ と定めて電気伝導度の悪化を早期に検知し、イオン交換樹脂の詰め替えなどの保守作業が行われている。即ち、図4のように構成されたイオン交換式水処理装置16では、最終段のイオン交換樹脂筒17Cの残存寿命を早期に予測できるため、イオン交換樹脂の交換作業を早めに手配することが可能になるので、最終段のイオン交換樹脂筒17Cの吐出側に配された導電度センサー18Cが $1\mu\text{S}/\text{cm}$ に上昇する時点までにイオン交換樹脂の詰め替え作業を行うことにより、電気伝導度の高い補給水9が却水循環系10に供給されるという不都合が確実に回避できるとともに、イオン交換樹脂のイオン交換能力の使い残しが最小限度に抑制される。また、図5に示すイオン交換式水処理装置30では、電導度センサーが電気伝導度の低下を指示した後、主イオン交換樹脂筒の樹

脂交換を終了する迄の期間、補助イオン交換樹脂筒が低電気伝導度の補給水を連続して吐出するとともに、補助イオン交換樹脂筒内のイオン交換樹脂のイオン交換能力が無駄なく消費されるという利点が得られる。一方、イオン交換樹脂のイオン交換能力には選択性があり、例えば選択率が最も低いイオン状のシリカ(SiO_2 、ケイ酸とも呼ぶ)も強塩基性イオン交換樹脂を用いることにより吸着可能であるが、イオン交換樹脂の全イオン交換容量が限界に近づく寿命終期には選択率の高い他の負イオンが優先吸着され、一旦吸着されたイオン状のシリカが漏出するという現象が発生する。また、イオン状シリカを含む補給水9が冷却水循環系10に供給されると、流路の内壁面に付着して徐々に堆積し、遂には弁などを閉塞するため、燃料電池本体1の冷却性能に悪影響を及ぼすという問題が発生する。ところが、イオン状のシリカは酸性が極めて弱いので電導度センサーでは漏出シリカ濃度を検出できないという問題がある。この発明の課題は、補給水を低電気伝導度に保持できると同時に、シリカ濃度も低濃度に保持できる燃料電池用イオン交換式水処理装置の運用方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するために、請求項1記載の発明は、燃料電池の空気オフガスおよび燃料改質器の燃焼排ガス中の水蒸気を復水凝縮器により凝縮して得られる復水に水道水を加えた混合水として補助水タンクに貯留し、この混合水をイオン交換処理して低電気伝導度の補給水とし、前記燃料電池の冷却水循環系に供給するイオン交換式水処理装置の運用方法であって、前記イオン交換式水処理装置を複数のイオン交換樹脂筒に分割して互いに直列配置し、イオン交換処理中の水の電気伝導度を最終段イオン交換樹脂筒の入口側で監視し、電気伝導度が予め定まる一定レベルを越えたとき、前記最終段イオン交換樹脂筒に流入する処理水中のシリカ濃度が上昇したものと判断し、前記最終段イオン交換樹脂筒の上流側に位置する複数のイオン交換樹脂筒の更新を行うこととする。また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の燃料電池用イオン交換式水処理装置の運用方法において、更新したイオン交換樹脂筒の1つを最終段に、未更新の最終段イオン交換樹脂筒を上流側に、相互に位置を入れ換える再配置を行うよう構成すると好便である。請求項1に記載の発明では、複数分割されて直列配置されたイオン交換樹脂筒は、混合水の入口側のイオン交換樹脂筒から順次イオン交換能力が限界に達するので、最終段イオン交換樹脂筒の入口側で電気伝導度を監視することにより、最終段イオン交換樹脂筒の前段までのイオン交換能力の限界を検知でき、電気伝導度が予め定まる一定レベルに急上昇した時点でイオン交換樹脂筒を更新することにより、最終段イオン交換樹脂筒を除く複数のイオン交換樹脂筒のイオン交換能力が無駄なく消費される。また、イオン交換樹脂はそのイオン交換能力の終期において、電気伝導度の上昇に先

立ってシリカ漏出量が急上昇することが実験に基づいて確認されており、最終段イオン交換樹脂筒に流入した漏出イオン状シリカはイオン交換容量が充分残っている最終段イオン交換樹脂筒内で捕捉され、低電気伝導度、低シリカ濃度の補給水が冷却水循環系に供給される。また、請求項 2 に記載の発明では、更新したイオン交換樹脂筒の 1 つを最終段に、未更新の最終段イオン交換樹脂筒を上流側に、相互に位置を入れ換える再配置を行うことにより、最終段イオン交換樹脂筒の使い残しのイオン交換容量が無駄なく消費される。

【発明の実施の形態】以下この発明を実施例に基づいて説明する。なお、従来例と同じ参照符号を付けた部材は従来例のそれと同じ機能をもつので、その説明を省略する。図 1 は請求項 1 に記載の発明の一実施例を示す水処理システムの構成図である。図において、水処理システム 21 は復水凝縮器 5 で回収した復水 7 を補助水タンク 12 に導いて水道水を適度に加えた混合水 8 とし、混合水 8 をポンプ 13、冷却器 14、および必要に応じて設けられる活性炭フィルタ 25 を介してイオン交換式水処理装置 26 に送り、得られた低電気伝導度のイオン交換水を補給水 9 として冷却水循環系 10 に供給するよう構成される。イオン交換式水処理装置 26 は図に示すように、一対の止め弁 19A、19B 間に複数分割（図では 4 分割）されたイオン交換樹脂筒 27A、27B、27C、および最終段イオン交換樹脂筒 27D を備え、各イオン交換樹脂筒内には通常陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂とが一定の割合の混合床として充填される。また、最終段イオン交換樹脂筒 27D の上流側配管には導電度センサー 28 が接続されており、上流側のイオン交換樹脂筒 27A、27B、27C の順で低下するイオン交換能力を導電度センサー 28 で監視し、その電気伝導度が例えば $1 \mu S/cm$ にまで上昇した時点でイオン交換樹脂筒 27A、27B、27C の更新が行われる。図 2 はイオン交換樹脂単独試験で得られたイオン交換水の電気伝導度およびシリカ濃度と積算処理水量との関係を示す特性線図であり、陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂を 1:1.5 の割合で混合したイオン交換樹脂筒に、シリカ濃度 $46 mg/l$ 、電気伝導度 $220 \mu S/cm$ の水道水を通過した場合の電気伝導度と、比色法で測定したシリカ濃度を示しており、イオン交換樹脂筒の上流側にはろ過精度 $5 \mu m$ のフィルターを有する活性炭フィルターを設けて試験を行った。図において、イオン交換水の電気伝導度は $0.1 \mu S/cm$ 、シリカ濃度は $0.1 mg/l$ 以下を示すが、積算処理水量がイオン交換樹脂のイオン交換能力の限界に到達した時点で電気伝導度の急上昇が認められると同時に、シリカ濃度も急上昇しており、イオン交換水中のシリカ濃度の上昇と電気伝導度の上昇とが互いに追従して発生することが分かり、シリカ濃度の上昇を比色法など手間の掛かる方法で直接監視しないでも、電気伝導度の上昇

を監視することによって実用的に十分な精度でイオン状シリカの漏出を推測できることが判明した。上述の試験結果から、図 1 に示すイオン交換式水処理装置 26 において、導電度センサー 28 が例えば $1 \mu S/cm$ にまで上昇した時点でイオン交換樹脂筒 27A、27B、27C の更新を行えば、イオン交換樹脂筒 27A、27B、27C のイオン交換能力をその限界値近くまで無駄なく消費できるとともに、更新時点でイオン交換樹脂筒 27C から漏出した弱酸性のイオン性シリカや導電性イオンは最終段イオン交換樹脂筒 27D で捕捉され、低電気伝導度、低シリカ濃度のイオン交換水を補給水 9 として燃料電池本体 1 の冷却水循環系 10 に供給することができ、したがって、従来技術で問題になった燃料電池本体 1 の液絡による電力損失や、シリカの堆積による流路の閉塞などの障害が排除される。図 3 は請求項 2 に記載の発明の一実施例を示す要部の構成図であり、イオン交換樹脂筒 27A、27B、27C をイオン交換樹脂筒 27E、27F、27G に更新する際、未更新のイオン交換樹脂筒（最終段イオン交換樹脂筒）27D をその前段に移し替え、更新したイオン交換樹脂筒の 1 つ 27G を最終段イオン交換樹脂筒として配置する再配置を行った点が前述の実施例と異なっている。イオン交換樹脂筒の更新時点において、最終段イオン交換樹脂筒 27D はその前段のイオン交換樹脂筒 27C からの漏出イオンを吸着したのみで、イオン交換能力の大半が残った状態にある。したがって、この実施例のように再配置を行うことにより、残ったイオン交換能力を無駄なく消費できる利点が得られる。なお、イオン交換樹脂筒の更新方法としては、予めイオン交換樹脂の詰め替えまたは再生処理を行った更新用イオン交換樹脂筒を切り換え用の配管を用いて使用中のイオン交換樹脂筒それぞれに並列接続しておき、弁の切り換えによって短時間で更新および再配置を行うことが好ましい。また、イオン交換式水処理装置 26 の前段に設けた活性炭フィルタ 25 は、イオン交換樹脂で除去できない微粒子状シリカや重合ケイ酸などを予め除去するために設けるもので、混合水の水质によっては省略することも可能である。

【発明の効果】請求項 1 に記載の発明は前述のように、イオン交換樹脂のイオン交換能力の限界値付近でイオン交換水の電気伝導度の低下およびシリカの漏出がほぼ同時に発生することを利用し、最終段イオン交換樹脂筒入口側でイオン交換水の電気伝導度を監視し、例えば $1 \mu S/cm$ を判定値として前段の複数のイオン交換樹脂筒の更新を行うようその運用方法を構成した。その結果、最終段イオン交換樹脂筒より上流側の複数のイオン交換樹脂筒のイオン交換能力を無駄なく消費した状態で更新を行えるとともに、漏出したシリカや導電性イオンは最終段イオン交換樹脂筒で捕捉され、低電気伝導度、低シリカ濃度のイオン交換水を補給水として燃料電池本体 1 の冷却水循環系に供給できるので、従来技術で問題にな

った燃料電池本体1の液絡による電力損失や、シリカの堆積による流路の閉塞などの障害を防止する機能を備えた燃料電池用イオン交換式水処理装置の運用方法を提供することができる。また、シリカ濃度の上昇を比色法など手間の掛かる方法で直接監視しないでも、電気伝導度の上昇を監視することによって実用的に十分な精度で検知できるので、イオン交換式水処理装置の運用方法を省力化できる利点を得られる。請求項2に記載の発明は前述のように、未更新の最終段イオン交換樹脂筒をこれより前段に配置替えすると同時に、更新したイオン交換樹脂筒を最終段に配置する再配置を行うよう構成した。その結果、未更新の最終段イオン交換樹脂筒のイオン交換能力を無駄なく消費できる利点を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 請求項1に記載の発明の一実施例を示す水処理システムの構成図

【図2】 イオン交換樹脂単独試験で得られたイオン交換水の電気伝導度およびシリカ濃度と積算処理水量との関係を示す特性線図

【図3】 請求項2に記載の発明の一実施例を示す要部の

構成図

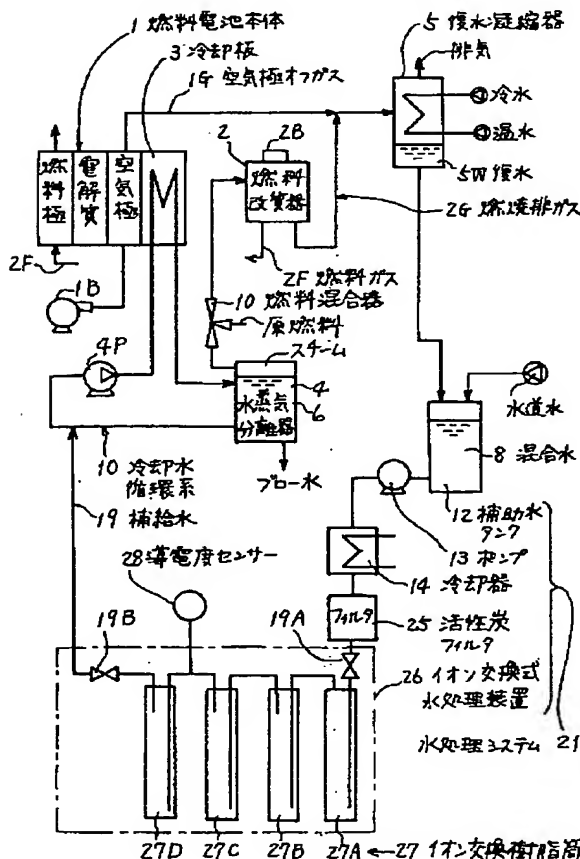
【図4】 水冷式燃料電池の従来の水処理システムを示す構成図

【図5】 燃料電池用イオン交換式水処理装置の異なる従来例を示すシステム構成図

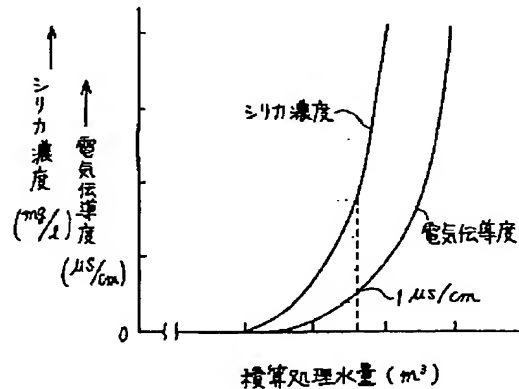
【符号の説明】

1・・・燃料電池本体、2・・・燃料改質器、3・・・冷却板、4・・・水蒸気分離器、5・・・復水凝縮器、6・・・冷却水、8・・・混合水、9・・・補給水、10・・・冷却水循環系、11・・・水処理システム、12・・・補助水タンク、13・・・ポンプ、14・・・冷却器、16・・・イオン交換式水処理装置、17・・・イオン交換樹脂筒、18・・・導電度センサー、19・・・止め弁、21・・・水処理システム、25・・・活性炭フィルタ、26・・・イオン交換式水処理装置、27・・・イオン交換樹脂筒、27D・・・最終段イオン交換樹脂筒、28・・・導電度センサー、30・・・イオン交換式水処理装置、32・・・主イオン交換樹脂筒、33・・・補助イオン交換樹脂筒。

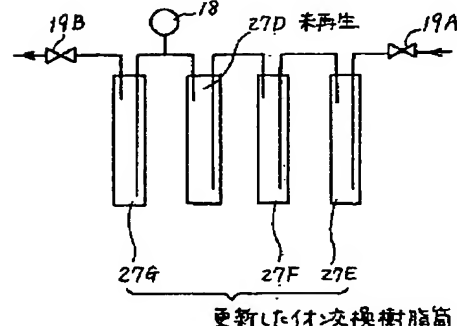
【図1】



【図2】



【図3】



【図 5】

